

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-64272

(43)公開日 平成11年(1999)3月5日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 1 N 27/416

識別記号

F I  
G 0 1 N 27/46

3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全10頁)

(21)出願番号 特願平9-233342

(22)出願日 平成9年(1997)8月14日

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72)発明者 喜田 真史

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内

(72)発明者 井上 隆治

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内

(72)発明者 大島 崇文

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊  
陶業株式会社内

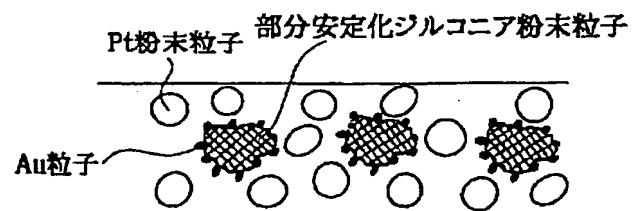
(74)代理人 弁理士 加藤 朝道

(54)【発明の名称】 NO<sub>x</sub>ガス濃度検出器及び検出器に用いる電極の製造方法

## (57)【要約】

【課題】 NO<sub>x</sub>ガス濃度検出器において第1酸素イオンポンプセルが備える一对の電極のうち第1測定室内部に設けられた電極として、NO<sub>x</sub>解離抑制能が高く、かつNO<sub>x</sub>解離抑制能が安定して発揮される電極を提供すること。

【解決手段】 第1酸素イオンポンプセルが備える一对の電極のうち、第1測定室内部に設けられた電極において、電極構成成分にNO<sub>x</sub>解離抑制能を有する第1構成成分からなる微粒子を担持させて成ること。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】第1拡散抵抗を介して被測定ガスが導入される第1測定室と、

前記第1測定室の被測定ガス中の酸素分圧を測定するための酸素分圧検知電極と、

前記第1測定室の内部と外部に設けられた一対の電極を備え、前記酸素分圧検知電極の電位に基づき、該一対の電極に電圧が印加されて前記第1測定室外へ前記被測定ガス中の酸素をNO<sub>x</sub>が実質上分解しない程度に十分汲み出す第1酸素イオンポンプセルと、

前記第1測定室から第2拡散抵抗を介してガスが導入される第2測定室と、

少なくとも一方の電極が前記第2測定室内に設けられた一対の電極を備え、該一対の電極に電圧が印加されて前記第2測定室中のNO<sub>x</sub>を分解し、解離した酸素を汲み出すことによりNO<sub>x</sub>ガス濃度に応じた電流が流れる第2酸素イオンポンプセルと、を有するNO<sub>x</sub>ガス濃度検出器において、前記第1酸素イオンポンプセルが備える

10 一対の電極のうち、前記第1測定室内部に設けられた電極の製造方法であって、

酸素イオン導電性を有する固体電解質の粉末に、第1構成成分としてAu, Ag, Ni, Mn, Co, Cu, Fe, Ba, Mg, Ca, Na, K, Liの一種以上を含む溶液を含浸させ、乾燥後焼成し、前記第1構成成分からなる微粒子を前記固体電解質の粉末上に担持させた第1構成成分担持粉体を得て、さらに、前記第1構成成分担持粉体と、Pt, Pd, Rhからなる群から選択される少なくとも1種以上の貴金属成分を含む粉末とを混合し、得られた混合粉末からペーストを調製し、前記ペーストを焼成後に前記第1酸素イオンポンプセルを構成する固体電解質層となる成形体表面上に塗布し、焼成して、前記電極を形成することを特徴とする電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車、船舶、飛行機等の移動用、産業用の内燃機関の排ガス中、あるいはボイラ等の燃焼ガス中のNO<sub>x</sub>ガス濃度を検出するため用いるNO<sub>x</sub>ガス濃度検出器に関する。特に、前記検出器において、第1酸素イオンポンプセルが備える一対の電極のうち、第1測定室内部に設けられた電極及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、排ガス規制の強化に伴い、エンジン等の排ガス中のNO<sub>x</sub>を直接測定し、エンジンの制御や触媒装置のコントロールを行う研究が行われている。特に、ZrO<sub>2</sub>等の酸素イオン導電体を用い、第1酸素イオンポンプセルでNO<sub>x</sub>が実質的に分解しない程度に酸素を汲み出し、NO<sub>x</sub>を含む残ったガスを第2酸素イオンポンプセルでNO<sub>x</sub>を分解し、この分解を電流として検知するNO<sub>x</sub>ガス濃度検出器は、HC、CO等の妨害ガスの影響を受けずにNO<sub>x</sub>ガス濃度が測定できることから、近年広く研究が行われている。

【0003】例えば、特開平8-271476号公報には下記のNO<sub>x</sub>ガス濃度検出器が提案されている。すなわち、この検出器は、第一の拡散通路を通じて被測定ガスが導かれる第一の内部空所と、その旁囲気が第二の拡散律速通路を通じて導かれる第二の内部空所と、第一の内部空所内の酸素分圧を制御せしめる第一の酸素ポンプ

【請求項3】前記第1酸素イオンポンプセルが備える一対の電極のうち、前記第1測定室内部に設けられた電極は、前記NO<sub>x</sub>解離抑制能を有する第1構成成分として、Au, Ag, Ni, Mn, Co, Cu, Fe, Ba, Mg, Ca, Na, K, Li、酸素解離触媒機能を有する第2構成成分として、Pt, Pd, Rhからなる群から選択される少なくとも1種以上の貴金属成分を含むことを特徴とする請求項1記載のNO<sub>x</sub>ガス濃度検出器。

【請求項4】前記第1構成成分からなる微粒子は、前記第1酸素イオンポンプセルを構成する酸素イオン導電体と同質の酸素イオン導電体からなる粒子に担持されていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のNO<sub>x</sub>ガス濃度検出器。

【請求項5】第1拡散抵抗を介して被測定ガスが導入される第1測定室と、

前記第1測定室の被測定ガス中の酸素分圧を測定するための酸素分圧検知電極と、

前記第1測定室の内部と外部に設けられた一対の電極を備え、前記酸素分圧検知電極の電位に基づき、該一対の電極に電圧が印加されて前記第1測定室外へ前記被測定ガス中の酸素をNO<sub>x</sub>が実質上分解しない程度に十分汲

手段と、第二の内部空所内の酸素を汲み出す第二の酸素ポンプ手段と、第一の内部空所の酸素濃度を測定する基準電極を備え、第一及び第二の空所が同一の固体電解質層上に設けられ、第二の酸素ポンプ手段を構成する電極と基準電極がいずれも同一の固体電解質層上に形成されて成る。この検出器において、第一の酸素ポンプ手段を構成し第一の空所内に配置される電極は、酸素を解離する触媒機能を付与するために、PtとZrO<sub>2</sub>からなるサーメット電極、或いはPt/Auの合金のサーメット電極とされている。前記Pt/Auサーメット電極は、一般的に下記のように形成される。すなわち、Pt粉末、Au粉末、ZrO<sub>2</sub>粉末、適量の有機溶剤を混合し分散させ、さらに有機バインダーを有機溶剤に溶解させたものを添加し、さらに粘度調整剤を添加し、混合してペーストを作製し、固体電解質層上に塗布して焼き付ける。形成された電極の組織は、図2に示すように、貴金属粒子とZrO<sub>2</sub>粒子が互いに独立して存在している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記第一の酸素ポンプ手段にはNO<sub>x</sub>を解離させず酸素のみを選択的に排出する機能が求められる。しかしながら、上記のように、電極構成成分に単純にAu粉末を添加する方法によれば、Auがある比率以上存在するとAuがPtと合金化されず、電極中にAuが不均一に分散され(図2参照)、NO<sub>x</sub>解離抑制能が経時的にも局部的にも不安定となり、NO<sub>x</sub>解離抑制能を向上させることが困難である。そして、このようにAu成分によるNO<sub>x</sub>解離抑制能が不安定なため、この抑制能の変動分を見越して第一の内部空所内の酸素濃度に安全余裕をもたせる必要がある(酸素濃度が低下するとNO<sub>x</sub>が解離するため)。この余分な酸素がきわめて微量なNO<sub>x</sub>濃度を測定する際に誤差の原因となっている。

【0005】以上の事情に鑑み、本発明の課題は、NO<sub>x</sub>ガス濃度検出器において第1酸素イオンポンプセルが備える一对の電極のうち第1測定室内部に設けられた電極として、NO<sub>x</sub>解離抑制能が高く、かつNO<sub>x</sub>解離抑制能が安定して発揮される電極を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、Auを担持した酸素イオン導電体である無機金属酸化物からなる粒子(電極構成成分)を、第1酸素イオンポンプセルが備える一对の電極のうち、第1測定室内部に設けられた電極の構成成分とすることによって、電極中におけるAu含有率が低い場合から高い場合に亘って、広範囲に前記抑制能の安定化及び向上が達成されることを見出し、さらに研究を進めた結果、本発明を完成するに至った。

【0007】前記課題を解決するために、本発明が提供するNO<sub>x</sub>ガス濃度検出器は、第1拡散抵抗を介して被測定ガスが導入される第1測定室と、前記第1測定室の被測定ガス中の酸素分圧を測定するための酸素分圧検

知電極と、前記第1測定室の内部と外部に設けられた一对の電極を備え、前記酸素分圧検知電極の電位に基づき、該一对の電極に電圧が印加されて前記第1測定室外へ前記被測定ガス中の酸素をNO<sub>x</sub>が実質上分解しない程度に十分汲み出す第1酸素イオンポンプセルと、前記第1測定室から第2拡散抵抗を介してガスが導入される第2測定室と、少なくとも一方の電極が前記第2測定室内に設けられた一对の電極を備え、該一对の電極に電圧が印加されて前記第2測定室中のNO<sub>x</sub>を分解し、解離した酸素を汲み出すことによりNO<sub>x</sub>ガス濃度に応じた電流が流れる第2酸素イオンポンプセルと、を有するNO<sub>x</sub>ガス濃度検出器であって、前記第1酸素イオンポンプセルが備える一对の電極のうち、前記第1測定室内部に設けられた電極において、該電極を構成する成分にNO<sub>x</sub>解離抑制能を有する第1構成成分からなる微粒子を担持させて成ることを特徴としている。

【0008】本発明が提供するNO<sub>x</sub>ガス濃度検出器の電極の製造方法は、酸素イオン導電性を有する固体電解質の粉末に、第1構成成分としてAu、Ag、Ni、Mn、Co、Cu、Fe、Ba、Mg、Ca、Na、K、Liの一種以上を含む溶液を含浸させ、乾燥後焼成し、前記第1構成成分からなる微粒子を前記固体電解質の粉末上に担持させた第1構成成分担持粉体を得て、さらに、前記第1構成成分担持粉体と、Pt、Pd、Rhからなる群から選択される少なくとも1種以上の貴金属成分を含む粉末とを混合し、得られた混合粉末からペーストを調製し、前記ペーストを焼成後に前記第1酸素イオンポンプセルを構成する固体電解質層となる成形体表面上に塗布し、焼成して、前記電極を形成することを特徴としている。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を説明する。まず、第1酸素イオンポンプセルが備える一对の電極のうち、前記第1測定室内部に設けられた電極を構成する原料について説明する。

【0010】すなわち、第1酸素イオンポンプセルが備える一对の電極のうち、前記第1測定室内部に設けられた電極において、NO<sub>x</sub>解離抑制能を有する第1構成成分はさらに酸素解離触媒機能を有することが好ましい。さらに前記電極において、第2構成成分として酸素解離触媒機能が高いPt、Pd、Rhを一種又は二種以上用いることが好ましい。これらの第2構成成分は、NO<sub>x</sub>解離機能を有するが、このNO<sub>x</sub>解離機能は前記第1構成成分によって抑制される。十分なNO<sub>x</sub>解離抑制能を得るために、第1構成成分がAuである場合、電極中に0.01wt%以上含まれることが望ましい。また、Auが電極中に微細かつ均一に分散されることにより、電極中におけるAu含有率をおよそ50%以下(重量基準)としても十分かつ安定したNO<sub>x</sub>解離抑制能が発揮される。第1構成成分の担持形態としては、電極構成成分で

ある粒子表面に付着していてもよく、該粒子の細孔内部においてAuなどの第1構成成分からなる微粒子が存在していてもよい。第1構成成分からなる微粒子が担持される電極構成成分（例えば固体電解質粒子）は、前記微粒子より相対的に大きいことが好ましい。また、後述するように、この微粒子が担持される電極構成成分は、乾燥、焼成時、焼成後の電極剥離防止及び一体焼成の都合上、第1酸素イオンポンプセルを構成する酸素イオン導電性の固体電解質と同質であることが好ましい。第1構成成分微粒子が担持される粒子径／第1構成成分微粒子径の比は50～50000が好ましい。

【0011】第1構成成分として、好ましくは、Au, Ag, Ni, Mn, Co, Cu, Fe, Ba, Mg, Ca, Na, K, Liからなる群から一種以上を選択して用いる。第2構成成分として、好ましくはPt, Pd, Rhからなる群から一種以上を選択して用いる。第1構成成分からなる微粒子が担持される電極構成成分として、好ましくは、無機金属酸化物粒子、特に検出器を構成する固体電解質層との整合性が良好な酸素イオン導電性を有するZrO<sub>2</sub>粉末を用いる。或いは、上記酸素イオン導電性の無機金属酸化物粒子として、部分安定化、安定化、ないしこれらが混合したZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、ThO<sub>2</sub>粉末を用いる。部分安定化ないし安定化剤として、例えばCaO, MgO, 又はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の希土類酸化物（例えばLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）の一種以上を用いる。好ましくは、イットリウム部分安定化ZrO<sub>2</sub>粉末を用いる。ベースとなるZrO<sub>2</sub>にハフニアが含有されていてもよい。なお、他の安定化剤或いは他の固体電解質も用いることができる。また、好ましくは、基材となる酸素イオン導電性固体電解質層と同様の原料を用いる。

【0012】第1酸素イオンポンプセルが備える一対の電極のうち、前記第1測定室内部に設けられた電極は、その少なくとも排気ガスとの接触表面を含んだ部分を、他の部分に比べて、NO<sub>x</sub>解離機能が抑制された第1構成成分が多く存在するよう構成できる。酸素解離機能が高い第2構成成分で電極本体部を形成し、表面に第1構成成分が多く含有される層を形成してもよい。また、さらに、Au, Ni, Ag等を添加してPtの触媒活性を低下させてもよい。また、前記電極表面側に、Au又はAgを主体とする金属、あるいはSnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物によるコーティングを施して電極を構成してもよい。

【0013】次に、前記電極の好ましい製造工程を説明する。すなわち、酸素イオン導電性粉末にAu溶液（例えば塩化金酸溶液など）を含浸させ、乾燥、焼成して粉末上にAuを付着させることにより、Au担持粉末を得る。このAu担持粉末とPt粉末を混合して適宜バインダー、有機溶剤、粘度調整剤を添加してペーストを得る。このペーストを酸素イオン導電性を有する固体電解

質層（第1酸素イオンポンプセルを構成する固体電解質層）となるグリーンシート上にスクリーン印刷法などを用いて塗布し、他のグリーンシートを積層して乾燥、焼成し、前記電極を第1酸素イオンポンプセル上かつ第1測定室内に形成する。

【0014】このように作製される前記電極の組織を、従来の電極（貴金属粉末と酸素導電性無機質粉末とを単に混合して焼成したもの）の組織と対比して説明する。図1は本発明の一実施形態に係る電極の組織を説明するための模式図であり、図2は比較例に係る従来の電極の組織を説明するための模式図である。図1の電極組織においては、Au微粒子が該Au微粒子に対して相対的に大きい粒子（電極の主たる構成成分）に担持されていることにより、Au成分が微細に分散されているが、図2においてはPt-Au合金粒子が偏在した場合、Au成分が偏在してしまうことが分かる。従って、図2の素子は、同一素子においては局部的なNO<sub>x</sub>解離抑制能のばらつきがあり、ロット間においてもNO<sub>x</sub>解離抑制能のばらつきが大きくなるため、可及的に低く設定する必要がある第1測定室の酸素濃度を低く設定することが困難となる。

【0015】ここで、第1測定室の酸素濃度を低く設定する理由について説明する。先ず、本発明の一実施形態に係るNO<sub>x</sub>ガス濃度検出器の測定原理は下記の通りである。

【0016】(1)排ガスが拡散抵抗を有する第1拡散孔を通過して第1測定室に流入する。

(2)第1酸素イオンポンプセルにより、第1測定室の酸素をNO<sub>x</sub>が実質的に分解しない程度に汲み出す（酸素分圧検知電極から出力される信号により第1測定室酸素分圧を制御する）。

(3)拡散抵抗を有する第2拡散孔を通過して第1測定室のガス（濃度制御されたO<sub>2</sub>ガス+NO<sub>x</sub>ガス）が第2測定室に流入する。

(4)第2測定室のNO<sub>x</sub>ガスは、第2酸素イオンポンプセルにより更に酸素を汲み出すことにより、N<sub>2</sub>ガスとO<sub>2</sub>ガスに分解される。

(5)このとき、第2酸素イオンポンプセルに流れる第2酸素ポンプ電流I<sub>P2</sub>とNO<sub>x</sub>ガス濃度の間には直線関係があるため、I<sub>P2</sub>を検出することによりNO<sub>x</sub>ガス濃度を検出可能である。

【0017】このように、第2測定室においてNO<sub>x</sub>を分解し解離した酸素イオンに基づいてNO<sub>x</sub>ガス濃度を検出しているため、第2測定室に拡散流入する酸素の濃度を一定にする必要がある。加えて、酸素濃度が高いと、第2酸素ポンプ電流I<sub>P2</sub>が温度及び他のガス成分の変動の影響を受けて誤差が増大する。従って、第1酸素イオンポンプセルによって、第1測定室内に拡散流入した被検ガスから、NO<sub>x</sub>が実質的に分解しないようにしつつできるだけ酸素を汲み出すことが必要である。

## 【0018】

【実施例】以下図面を参照して本発明の一実施例を説明する。まず、図3を参照して、本発明の一実施例に係るNO<sub>x</sub>ガス濃度検出器の構造を説明する。図3に示す検出器は、固体電解質層5-1を挟んで設けられた一対の電極（第1酸素イオンポンプセル6の第1測定室2外部電極）6a、（第1酸素イオンポンプセル6の第1測定室2内部電極）6bを備えた第1酸素イオンポンプセル6、固体電解質層5-2を挟んで設けられた一対の酸素分圧検知電極7a、7bを備えた酸素濃度測定セル7、固体電解質層5-3、固体電解質層5-4表面に設けられた一対の電極（第2酸素イオンポンプセル8の第2測定室内部電極）8a、（第2酸素イオンポンプセル8の第2測定室外部電極）8bを備えた第2酸素イオンポンプセル8の順に積層されて成る。固体電解質層5-1、5-2、5-3、5-4の層間には絶縁層11-1、11-2、11-3がそれぞれ形成されている。第1酸素イオンポンプセル6の第1測定室2内部電極6bにおいては、図1に示したように、Au微粒子が部分安定化ZrO<sub>2</sub>粉末上に担持されており、このAu担持部分安定化ZrO<sub>2</sub>粉末とPt粒子から構成されている。そして、第1酸素イオンポンプセル6と酸素濃度測定セル7の層間には、図中左右側の絶縁層11-1及び上下側の固体電解質層5-1、5-2によって第1測定室2が画成され、同様に絶縁層11-3及び固体電解質層5-3、5-4により第2酸素イオンポンプセル8の上部に第2測定室4が画成されている。さらに、第1測定室2の一方で検出器短手方向両側（図3中正面及び背面）には拡散抵抗を有する第1拡散孔1がそれぞれ設けられ、第1測定室2の他方には第2拡散孔3の開口が第1拡散孔1と離間して設けられている。第2拡散孔3は、酸素濃度測定セル7及び固体電解質層5-3を貫通して第1、第2測定室2、4を拡散抵抗を持って連通する。

【0019】この検出器では、第2酸素イオンポンプセル8を構成する固体電解質5-4の同一面上に、多孔質（Pt、Rh合金など）の電極8a、8bが共に形成されている。電極8a、8bは、絶縁層11-3によって互いに隔離されているが、固体電解質層5-4を介して酸素イオンが伝導し、これによる電流I<sub>P2</sub>が流れる。電極8bは固体電解質層5-4、絶縁層11-3、及びリード部8dによって、検出器外気との直接的な接触が防止されていると共に、拡散抵抗を有する多孔質のリード部8dを介して第2酸素イオンポンプセル8により汲み出された酸素を導出できる。更に、電極8a、8bには、それぞれリード部（線）8c（不図示）、8dが電気的に接続され、第2測定室4の外側電極8bに電気的に接続するリード部8dは多孔質とされ、酸素イオンを拡散することができる。従って、第2酸素イオンポンプセル8により、NO<sub>x</sub>ガスより分解され電極8aから8bに汲み出された酸素はリード部8dを介して放出され

る。

【0020】図4は、以上説明したNO<sub>x</sub>ガス濃度検出器の多孔質電極8a、8bの形態を示す平面断面図である（図3中の矢印A-B線で示す平面断面図に相当する）。図4からわかるように、リード部8dは検出器外気（大気又は被測定ガス雰囲気中）に接触し、外気と電極8bとを拡散抵抗を介して連通している。

【0021】図3に示した検出器の測定原理は、実施の形態の欄で上述した通りであって、第1測定室2に第1拡散孔1を介して拡散し導入された被測定ガス中の酸素濃度に応じた起電力が酸素濃度測定セル7の一対の電極7a、7b間に発生し、この起電力による電圧が一定になるよう第1酸素イオンポンプセル6に印加される電圧が制御される（マイクロコンピュータを用いてデジタル制御してもよく、アナログ制御してもよい）。そして、第1酸素イオンポンプセル6が備える一対の電極6a、6bのうち、第1測定室2内部に設けられAu微粒子が部分安定化ZrO<sub>2</sub>粉末上に担持されている電極6bによってNO<sub>x</sub>の解離が抑制された下で、第1酸素イオンポンプセル6によって第1測定室2から余剰の酸素が汲み出され一定の酸素濃度を有する被測定ガスが第2拡散孔3を介して第2測定室4に拡散し、第2酸素イオンポンプセル8の一対の電極8a、8bに電圧が印加されて残存する酸素が更に汲み出されると共に、このPt合金或いはRh合金製の電極の触媒作用により、NO<sub>x</sub>がN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解され、このO<sub>2</sub>がイオンとなって第2酸素イオンポンプセル8の固体電解質層を伝導することにより、第2測定室4内外に設けられた第2酸素イオンポンプセル8の一対の電極8a、8b間に分解されたNO<sub>x</sub>ガス量に応じた第2酸素ポンプ電流I<sub>P2</sub>が流れる。このI<sub>P2</sub>を測定することにより、NO<sub>x</sub>ガス濃度が測定できる。

【0022】この検出器によれば、第2測定室4内の第2酸素イオンポンプセル8の電極8aと反対極となる電極8bが、素子内部（積層した固体電解質間）に設置されたことにより、固体電解質層5-4、絶縁層11-3が電極8bの保護手段となり、且つリード部8dが拡散抵抗手段となって、被測定ガス（排ガス）の雰囲気から電極8bが遮断されて直接外気に接触することなくされ、且つ電極8b周辺において汲み出された酸素がプールされることとなり、電極8b周囲（近傍）の酸素濃度が安定化され、第2酸素イオンポンプセル8の一対の電極8a、8b間に発生する起電力が安定化する。更に、発生する起電力が安定化することにより、第2酸素イオンポンプセル8に印加されるポンプ電圧V<sub>P2</sub>の有効ポンプ電圧（V<sub>P2</sub>一起電力）が安定化され、NO<sub>x</sub>ガス濃度測定の酸素濃度依存性が減少する。

【0023】【製造例】図5に、図3に示した前記本発明の一実施例に係るNO<sub>x</sub>ガス濃度検出器のレイアウトを示す。図5中左上から左下、そして右上から右下の順

に $ZrO_2$ グリーンシート及び電極用ペーストなどが積層され、乾燥、焼成されて一体の検出器が作製される。絶縁コート、電極などペースト材料は、所定の $ZrO_2$ グリーンシートにスクリーン印刷されることにより、積層形成される。次に、 $ZrO_2$ グリーンシートなど各構成部品の製造例を説明する。

【0024】  
【 $ZrO_2$ シート（1～4層）成形】 $ZrO_2$ 粉末を $600^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間、大気炉にて仮焼した。仮焼した $ZrO_2$ 粉末 $30\text{ kg}$ 、分散剤 $150\text{ g}$ 、有機溶剤 $10\text{ kg}$ を球石 $60\text{ kg}$ とともにトロンメルに入れ、約 $50$ 時間混合し、分散させ、これに有機バインダー $4\text{ kg}$ を有機溶剤 $10\text{ kg}$ に溶解させたものを添加し、 $20$ 時間混合して $10\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度の粘度を有するスラリーを得た。このスラリーからドクターブレード法により、厚さ $0.4\text{ mm}$ 程度の $ZrO_2$ グリーンシートを作製し、 $100^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間乾燥した。

【0025】  
【印刷用ペースト】

（1）酸素分圧検知電極（酸素基準電極）7a用： $Pt$ 粉末 $19.8\text{ g}$ 、 $ZrO_2$ 粉末 $2.8\text{ g}$ 、 $Au$ 粉末 $0.2\text{ g}$ 、適量の有機溶剤を、らいかい機（或いはポットミル）に入れ、4時間混合し、分散させ、これに有機バインダー $2\text{ g}$ を有機溶剤 $20\text{ g}$ に溶解させたものを添加し、さらに粘度調整剤 $5\text{ g}$ を添加し、4時間混合して粘度 $150\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度のペーストを調製した。

【0026】  
（2）第1酸素イオンポンプ検知電極6a、酸素分圧検知電極（酸素基準電極）7b、第2酸素イオンポンプ電極8a、8b用： $Pt$ 粉末 $20\text{ g}$ 、 $ZrO_2$ 粉末 $2.8\text{ g}$ 、適量の有機溶剤を、らいかい機（或いはポットミル）に入れ、4時間混合し、分散させ、これに有機バインダー $2\text{ g}$ を有機溶剤 $20\text{ g}$ に溶解させたものを添加し、さらに粘度調整剤 $5\text{ g}$ を添加し、4時間混合して粘度 $150\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度のペーストを調製した。

【0027】  
（2'）第1酸素イオンポンプ電極6b用：第1酸素イオンポンプセル6が備える一対の電極6a、6bのうち、第1測定室2内部に設けられた電極6bの材料について説明する。前記電極の第1構成成分である $Au$ を担持する酸素イオン導電性を有する固体電解質粉末原料として、イットリアで部分的に安定化された $ZrO_2$ 粉末（以下、これを「部分安定化 $ZrO_2$ 粉末」と称する。）を用いた。そして、部分安定化 $ZrO_2$ 粉末 $2.8\text{ g}$ （粒径 $0.1\text{ } \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ ）に、塩化金酸溶液（ $Au$ 含有率 $30.520$ 重量%） $1.83\text{ g}$ を含浸させ、 $120^{\circ}\text{C}$ で7時間乾燥後、 $800$ 度で3時間焼成し、 $Au$ 微粒子（粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下）を部分安定化 $ZrO_2$ 粉末上に担持させた粉体 $3.36\text{ g}$ を得た。この粉体を含有するペーストは以下のようにして調製した。前記 $Au$ 微粒子を部分安定化 $ZrO_2$ 粉末上に担持させた粉体 $3.36\text{ g}$ を、らいかい機で $12$ 時間粉碎した後、 $Pt$ の多孔質粉末 $20\text{ g}$ （粒径 $1\text{ } \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ ）と適量の有

機溶剤と混合し、らいかい機（又はポットミル）で $4$ 時間粉碎後、バインダー $2\text{ g}$ を有機溶剤 $20\text{ g}$ に溶解させたものを添加し、さらに粘度調整剤 $5\text{ g}$ を添加し $4$ 時間粉碎して粘度 $140\text{ Pa} \cdot \text{s}$ のペーストを調製した。

【0028】  
（3）絶縁コート、保護コート用：アルミナ粉末 $50\text{ g}$ と適量の有機溶剤を、らいかい機（或いはポットミル）に入れ、 $12$ 時間混合し、溶解させ、さらに粘度調整剤 $20\text{ g}$ を添加し、 $3$ 時間混合して粘度 $100\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度のペーストを調製した。

【0029】  
（4） $Pt$ 入り多孔質用（リード線用）：アルミナ粉末 $10\text{ g}$ 、 $Pt$ 粉末 $1.5\text{ g}$ 、有機バインダー $2.5\text{ g}$ 、有機溶剤 $20\text{ g}$ を、らいかい機（或いはポットミル）に入れ、 $4$ 時間混合し、さらに粘度調整剤を $10\text{ g}$ を添加し、 $4$ 時間混合して粘度 $100\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度のペーストを調製した。

【0030】  
（5）第1拡散孔用：平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度のアルミナ粉末 $10\text{ g}$ 、有機バインダー $2\text{ g}$ 、有機溶剤 $20\text{ g}$ を、らいかい機（或いはポットミル）に入れ、混合し、分散させ、さらに粘度調整剤 $10\text{ g}$ を添加し、 $4$ 時間混合して粘度 $400\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 程度のペーストを調製した。

【0031】  
（6）カーボンコート用：カーボン粉末 $4\text{ g}$ 、有機バインダー $2\text{ g}$ 、有機溶剤 $40\text{ g}$ を、らいかい機（或いはポットミル）に入れ、混合し、分散させ、さらに粘度調整剤 $5\text{ g}$ を添加し、 $4$ 時間混合してペーストを作製した。なお、カーボンコートを印刷形成することにより、一例を挙げれば、第1酸素イオンポンプ電極6bと酸素基準電極7aとの接触が防止される。また、カーボンコートは第1測定室及び第2測定室を形成するために用いられる。カーボンは焼成途中で焼失するので、カーボンコート層は焼成体には存在しない。

【0032】  
【ペレット体】

（7）第2拡散孔用：平均粒径数 $\mu\text{m}$ 程度のアルミナ粉末 $20\text{ g}$ 、有機バインダー $8\text{ g}$ 、有機溶剤 $20\text{ g}$ を、らいかい機（或いはポットミル）に入れ、 $1$ 時間混合し、造粒し、金型プレスにて約 $2\text{ t} / \text{cm}^2$ 圧を加え直径 $1.3\text{ mm}$ 、厚さ $0.8\text{ mm}$ の円柱状のプレス成形体（グリーン状態）を作製した。このグリーン状態のプレス成形体を、 $2$ 、 $3$ 層目の $ZrO_2$ グリーンシートの所定箇所に挿入し、圧着して一体化した後、焼成することにより、検出器中に第2拡散孔を形成する。

【0033】  
【 $ZrO_2$ 積層方法】 $2$ 、 $3$ 層目圧着後、第2拡散孔が貫通する部分（直径 $1.3\text{ mm}$ ）を打ち抜く。打ち抜き後、第2拡散孔となるグリーン円柱状成形体を埋め込み、 $1\text{ } \sim 4$ 層の $ZrO_2$ グリーンシートを加圧力： $5\text{ kg} / \text{cm}^2$ 、加圧時間： $1$ 分で圧着する。

【0034】  
【脱バインダー及び焼成】圧着した成形体を、 $400^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間脱バインダーし、 $1500^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間焼成する。

【0035】次に、前記製造例に従って作製された図3

に示す構造を有する本発明の一実施例に係る検出器の特性を調べた。すなわち、この検出器に被検ガスを投入し、第1酸素イオンポンプセル6の一対の電極6a, 6b、第2酸素イオンポンプセル8の一対の電極8a, 8bに電圧を印加し、第1酸素イオンポンプセル6及び第2酸素イオンポンプセル8にそれぞれ流れる第1酸素ポンプ電流、第2酸素ポンプ電流を測定した。図6～10中、実施例のデータを黒四角で示す。

【0036】併せて、比較例1～4として電極材質を変えて、実施例と同様に検出器の特性を調べた。比較例1～4に係る検出器において、第1酸素イオンポンプセルの第1測定室の電極以外の製造工程は、実施例と同一であるので、以下該電極の製造工程についてのみ説明する。比較例1(図6～10中黒丸で示す)に係る検出器において、第1酸素イオンポンプセルの第1測定室の電極中にIrが5wt%含まれるように、Pt粉末19.0g、ZrO<sub>2</sub>粉末2.8g、Ir粉末1.0g、適量の有機溶剤を、らいかい機(或いはポットミル)に入れ、4時間混合し、分散させ、これに有機バインダー2gを有機溶剤20gに溶解させたものを添加し、さらに粘度調整剤5gを添加し、4時間混合して、粘度140Pa·s程度のペーストを調製した。上記ペーストを用い、実施例と同様にして印刷、乾燥、焼成を行った。得られた電極は、図2に示した組織と同様に、Pt粒子、Ir粒子、及びその合金粒子が分散して存在していた。なお、IrはPtと同程度のNO<sub>x</sub>解離機能を有する。

【0037】比較例2(図6～10中黒三角で示す)の検出器において、第1酸素イオンポンプセルの第1測定室の電極中にIrが1wt%含まれるように、Pt粉末19.8g、ZrO<sub>2</sub>粉末2.8g、Ir粉末0.2g、適量の有機溶剤を、らいかい機(或いはポットミル)に入れ、4時間混合し、分散させ、これに有機バインダー2gを有機溶剤20gに溶解させたものを添加し、さらに粘度調整剤5gを添加し、4時間混合して、粘度140Pa·s程度のペーストを調製した。上記ペーストを用い、実施例と同様にして印刷、乾燥、焼成を行った。得られた電極は、図2に示した組織と同様に、Au粒子、Ir粒子、及びそれらの合金粒子が分散して存在していた。

【0038】比較例3(図6～10中黒菱形で示す)の検出器において、第1酸素イオンポンプセルの第1測定室の電極は、その電極成分としてAuの代わりにPdを用いて、該電極中のPd含有量が2.4wt%となるように部分安定化ZrO<sub>2</sub>粒子にPdを担持させた以外は実施例と同様に作製した。すなわち、得られる電極において、酸素イオン導電性を有する固体電解質の粉末上にPdが担持されるように、イットリアで部分的に安定化された部分安定化ZrO<sub>2</sub>粉末2.8gに、硝酸パラジウム溶液(Pd含有率4.390%)12.76gを

含浸させ、120℃で7時間乾燥後、800℃3時間焼成し、Pd微粒子が部分安定化ZrO<sub>2</sub>粉末上に担持された粉体5.6gを得た。このPd微粒子担持粉末をらいかい機で12時間粉碎した後、Ptの多孔質粉末20gと適量の有機溶剤とを混合し、らいかい機(或いはポットミル)で4時間粉碎後、バインダー2gを有機溶剤20gに溶解させたものを添加し、さらに粘度調整剤5gを添加し4時間粉碎して粘度140Pa·sのペーストを調製した。前記ペーストを部分安定化ZrO<sub>2</sub>シートにスクリーン印刷後、400℃で2時間脱バインダーし、1500℃で1時間焼成することにより電極を得た。

【0039】比較例4(図6及び図7中白四角で示すEP)の検出器において、第1酸素イオンポンプセルの第1測定室の電極は、従来タイプのPt電極であって、Pt粉末20.0g、ZrO<sub>2</sub>粉末2.8g、適量の有機溶剤を、らいかい機(或いはポットミル)に入れ、4時間混合し、分散させ、これに有機バインダー2gを有機溶剤20gに溶解させたものを添加し、さらに粘度調整剤5gを添加し、4時間混合して粘度140Pa·s程度のペーストを作製し、以下は実施例と同様に作製した。得られた電極の組織は図2に示した組織に類似していた。

【0040】比較例5(図8及び図9中白四角で示すUP)の検出器において、第1酸素イオンポンプセルの第1測定室の電極は、Au粉末をペースト中に混合した原料を用いてなり(粉体に担持されていない)、Pt粉末19.8g、ZrO<sub>2</sub>粉末2.8g、Au粉末0.2g、適量の有機溶剤をらいかい機(ポットミル)に入れ、4時間混合し、分散させ、これに有機バインダー2gを有機溶剤20gに溶解させたものを添加し、4時間混合して、粘度140Pa·s程度のペーストを調製した。上記ペーストを用いて、実施例と同様に印刷を行った。

【0041】実施例及び比較例1～4の検出器に、所定濃度の被検ガスを投入し、これらの第1及び第2酸素ポンプ電流特性を調べた。被検ガス成分は、H<sub>2</sub>O:10%、O<sub>2</sub>:750ppm又はNO:1500ppm、残部N<sub>2</sub>とした。また、検出器を両側から挟むようにヒータを設け、ヒータ電力を21Wとして検出器が最適に動作するように検出器を加温した。図6及び図7に、実施例及び比較例1～4の第2酸素ポンプ電流特性を示す。図8及び図9にそれらの第1酸素ポンプ電流特性を示す。実施例に係るAu担持電極は、比較例5に係るAu混合電極に対して、酸素ポンプ能が若干劣るもの(図8参照)、所定濃度のNOを被検ガスに添加した場合でもI<sub>PI</sub>値は小さくNO<sub>x</sub>の解離が抑制されていることが分かる(図9参照)。また、比較例1～4と比較しても、実施例に係るAu担持電極のNO<sub>x</sub>解離抑制能は最も大きいことが分かる。第1測定室(図1参照)に配置される第1酸素イオンポンプセルの一方の電極には、NO<sub>x</sub>解

離を抑制する機能が要求されるため、実施例に係るAu担持電極は比較例1～4の電極に対して優位性を有する。なお、第2測定室（図1参照）に配置される第2酸素イオンポンプセルの電極には、NO<sub>x</sub>解離を促進する機能が要求されるため、実施例に係るAu担持電極を用いることは好ましくない。また、図7を参照して、実施例の検出器は広範囲の第2酸素イオンポンプセル印加電圧V<sub>P2</sub>に対して、第2酸素ポンプセル電流I<sub>P2</sub>の変動が小さく、出力が安定しており、正確なNO<sub>x</sub>濃度測定ができることが分かる。従って、実施例のAu担持電極によれば、第1測定室内におけるNO<sub>x</sub>解離抑制能が安定して作用し、かつそれが向上されたことが分かる。

#### 【0042】

【発明の効果】本発明の電極によれば、NO<sub>x</sub>ガス濃度検出器の第1測定室内における、NO<sub>x</sub>解離抑制能が高くなり、かつNO<sub>x</sub>解離抑制能が安定して発揮される。これによって、検出器の出力が安定し正確に微量のNO<sub>x</sub>濃度を検出することができる。また、本発明の電極の製造方法によれば、Au微粒子などが粒子に担持された状態で焼成されることにより、NO<sub>x</sub>解離抑制能を有する成分が電極中に微細にきわめて均一に分散するため、NO<sub>x</sub>解離抑制能が高くなり、かつNO<sub>x</sub>解離抑制能が安定する。

#### 【図面の簡単な説明】

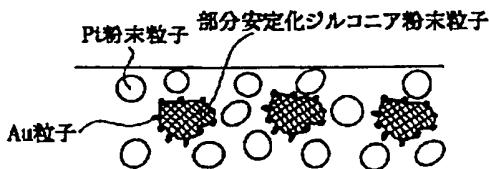
【図1】本発明の一実施形態に係る電極の組織を説明するための模式図である。

【図2】比較例に係る電極の組織を説明するための模式図である。

【図3】本発明の一実施例に係るNO<sub>x</sub>ガス濃度検出器の構造を説明するための図であって、検出器を長手方向に沿って切断した断面図である。

【図4】図3中矢視A-B線で示す方向の平面断面図である。

【図1】



【図5】測定に使用したNO<sub>x</sub>ガス濃度検出器の製造方法及びレイアウトを説明するための図である。

【図6】実施例及び比較例1～4に係る検出器の第2酸素ポンプ電流特性を示すグラフである（O<sub>2</sub>：750ppmを含む被検ガスを投入）。

【図7】実施例及び比較例1～4に係る検出器の第2酸素ポンプ電流特性を示すグラフである（NO：1500ppmを含む被検ガスを投入）。

【図8】実施例、比較例1～3及び5に係る検出器の第1酸素ポンプ電流特性を示すグラフである（O<sub>2</sub>：750ppmを含む被検ガスを投入）。

【図9】実施例、比較例1～3及び5に係る検出器の第1酸素ポンプ電流特性を示すグラフである（NO：1500ppmを含む被検ガスを投入）。

#### 【符号の説明】

1：第1拡散孔

2：第1測定室

3：第2拡散孔

4：第2測定室

5-1, …, 5-4：固体電解質層

6：第1酸素イオンポンプセル

6a：第1酸素イオンポンプセルの第1測定室外電極  
6b：第1酸素イオンポンプセルの第1測定室内電極  
(電極構成成分（粒子）にNO<sub>x</sub>解離抑制能を有する第1構成成分からなる微粒子を担持させて成る電極)

6c：リード部

7：酸素濃度測定セル

7a, 7b：電極

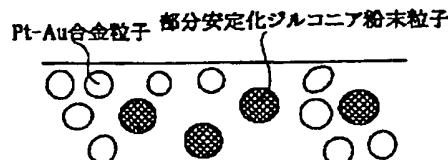
8：第2酸素イオンポンプセル

8a, 8b：電極

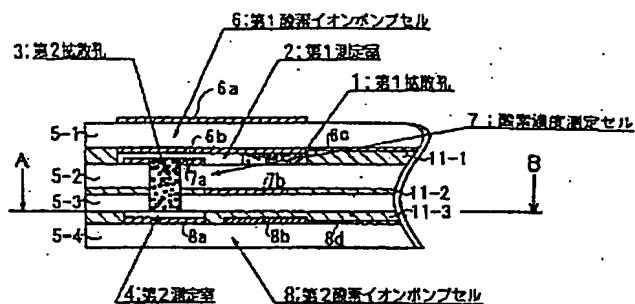
8c, 8d：リード部

11-1, …, 11-3：絶縁層

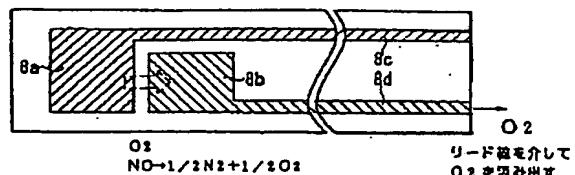
【図2】



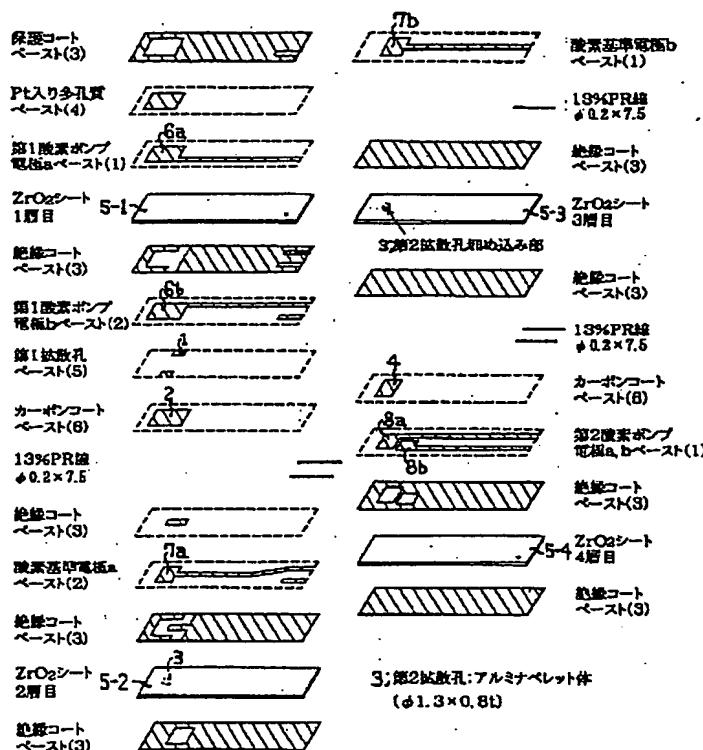
【図3】



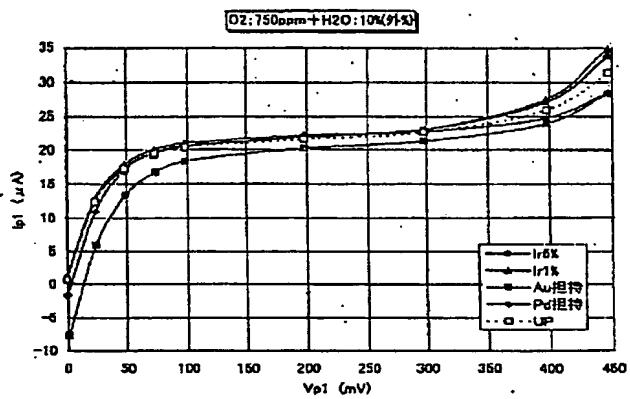
【図4】



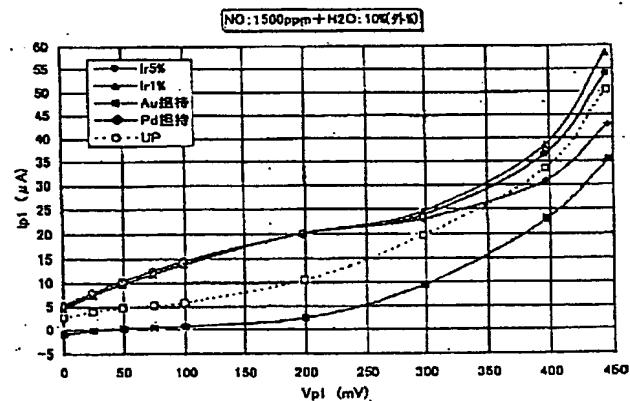
【図5】



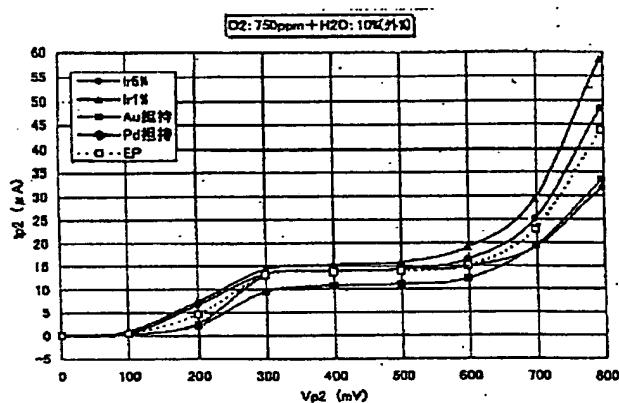
【図8】



【図9】



【図6】



【図7】

